

## PLATING METHOD

## 発明の背景

## 発明の技術分野

本発明は、半導体ウェーハ等の基板上に設けられた微細な凹部の内部に金属を充填して配線回路を形成するためのめっき方法に関し、更に詳細には、相対的に幅の細い凹部と幅が広い凹部が混在している基板であっても、めっき膜の内部にボイドを発生させることなく、高い密着性でめっきを行うことができるようにしためっき方法に関する。

## 関連技術の記載

近年、半導体装置に用いる配線材料として銅が広く使用されるようになってきている。この銅を用いた配線を形成する方法には、基板上に形成した絶縁体の内部に、ビアホールやトレンチなどの微細な凹部を形成し、その表面に銅などの配線金属を成膜した後、余分な配線金属をCMPなどにより除去するようにした、いわゆるダマシン方法が一般に用いられている。

このダマシン方法においては、銅などの配線金属を成膜するに先立って、まず、基板及び凹部の表面に、銅原子の絶縁体への拡散を防止するTa<sub>2</sub>NやTa等のバリア層を形成する。次いで、例えば銅を電解めっきによって成膜する場合には、基板及び凹部表面のバリア層の上に、電解めっきにおいて給電層となるシード層を形成する。このシード層は、一般的にはPVDやCVDによって形成されるが、バリア層への密着性が高いシード層を形成できるPVDが広く使用されている。

従来、凹部の表面にシード層を形成する際には、次のような問題があった。すなわち、幅が広くアスペクト比が小さい凹部にあっては、この凹部の全面にシード層を塗切れることなく一様に形成することができる。しかし、幅が小さくかつアスペクト比が大きくなった凹部の表面に、異方性をもつPVDでシード層を形成すると、凹部の側壁へ付着するシード層の量が減少し、凹部の側壁に形成されるシード層が薄くなる。凹部の幅がより小さくなり、アスペクト比がより大きくなると、凹部の開口部に堆積するシード層が該開口部にオーバーハングするようになり、開口部の面積が小さくなる。

このようなシード層を持つ凹部の内部に、電解めっきによって金属（めっき膜）を埋めようとしても、凹部の内部に金属が埋まる前に、凹部の開口部が金属で閉塞されてしまい、凹部内に埋め込まれた金属の内部にボイドが残るようになる。

凹部の開口部の面積を確保するために、シード層の膜厚を薄くすることが考えられる。しかし、シード層の膜厚を薄くすると、凹部の側壁に形成されるシード層の膜厚は更に薄くなり、ついにはシード層が不連続となったり、シード層の一部に抵抗が極めて大きい部分が生じたりするという別の問題が生じる。そして、このような不連続なシード層で覆われた凹部を有する基板の表面に電解めっきを行うと、シード層が不連続な部分にはめっき膜が成膜されず、このため、凹部内部に埋め込まれた金属の内部に、凹部側壁に接するボイドが発生してしまう。

以上の理由から、幅が小さく、アスペクト比が大きい凹部を有する基板では、凹部の開口部の閉塞による金属内部のボイド発生と、シード層の不連続による金属内部のボイド発生を共に回避しつつ、密着性が良い電解めっきを行うことが必要となる。

上記した課題を解決するための技術としては、凹部内部に形成された不完全な超薄シード層を、銅イオンを錯体化しためっき液を用いたコンフォーマルなめっきを行うことにより形成される金属（めっき膜）で補強して給電層となし、続く電解めっきにより凹部内部に金属を埋込むようにした技術が開示されている（USP 6,197,181号及び特開平6-349952号公報参照）。

また、同様にシード層を、無電解めっきによって形成される金属（めっき膜）を用いて補強する技術も開示されている（特開平7-193214号公報、USP 5,913,147号、及びIEEE 2001、第30～32頁、第33～34頁及び第277～279頁参照）。

しかし、これらのコンフォーマルなめっきによって形成される金属（めっき膜）を用いてシード層を補強したとしても、補強した金属のバリア層への密着性が不十分なものであれば、めっき直後には凹部の内部の全域に配線が形成されているように見えても、使用により発生するマイグレーションなどの問題は解決されたとはいえない。これが、上記技術が、半導体製造において実用に到っていない理由である。

一方、シード層を用いることなく、バリア層上に直接銅等をめっきする方法も開発されている。しかし、この場合、使用するバリア層の材料に制限があり、また信頼性の上でもまだ十分とは言えない状態である。

更に、最近では相対的に幅の細い凹部と幅の広い凹部が混在している基板もある。このような基板に対しても、幅が細く、アスペクト比が大きい凹部の内部に、内部にボイドのない金属をバリア層への密着性を高めつつ埋込むことが求められている。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、相対的に幅の細い凹部と幅の広い凹部が混在している基板であっても、幅が広くアスペクト比が小さい凹部はもとより、幅が小さくアスペクト比が大きい幅の細い凹部にも、内部にボイドを発生させることなく、シード層への密着性を高めた銅等の金属めっき膜を高いスループットで形成できるようにしためっき方法を提供することを目的とする。

#### 発明の要旨

本発明は、表面に、相対的に幅の細い凹部と幅の広い凹部を有する基板を用意し、前記幅の細い凹部の内部に金属により充填されるようなめっき条件で第一のめっきを行い、次いで、前記幅の広い凹部の内部に選択的に金属で充填されるようなめっき条件で第二のめっきを行う。

最近のPVD技術の進歩や、アトミックレイヤーデポジションなどの技術開発により、幅の狭い高アスペクト比の凹部においても、完全なシード層の形成が可能となりつつある。本発明によれば、完全なシード層が形成されていることを前提に、幅の細い凹部内に金属を埋込むのに適しためっき条件と、幅の広い凹部内に金属を埋込むのに適しためっき条件とを適宜変えることにより、凹部内に、ボイドがなく、かつシード層との密着性が著しく高い金属めっき膜を形成することができる。

例えば、相対的にボトムアップ性の高いめっき条件でめっきを行うことが、幅の細い凹部内に金属を埋込むのに適し、相対的にレベリング性の高いめっき条件でめっきを行うことが、幅の広い凹部内に金属を埋込むのに適する。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のめっき方法において、好ましく使用される含浸めっき装置の概要を示す断面図である。

図2A～図2Cは、めっき時のそれぞれ異なる電流レシビを示す図面である。

図3A～図3Dは、実施例1における第一のめっき後における、それぞれ異なるめっき膜の断面を模式的に示す図である。

図4A～図4Cは、実施例1における第二のめっき後における、それぞれ異なるめっき膜の断面を模式的に示す図である。

### 好ましい実施例の詳細な説明

本発明のめっき方法の対象となる半導体ウェーハ等の基板は、表面に、相対的に幅が細い凹部と幅が広い凹部が混在している。この基板における幅が細い凹部は、例えば、凹部の幅が $0.2\mu\text{m}$ 未満のものである。このような幅の凹部のアスペクト比（AR）は、4以上のものであることが多い。一方、相対的に幅の広い凹部は、例えば、凹部の幅が $0.2\mu\text{m}$ 以上のものであり、そのアスペクト比は、一般に4未満である。

上記基板上に本発明方法によりめっきするにあたっては、まず、凹部のある基板の表面（被めっき面）全体に、常法に従って、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>やTa等のバリア層を形成し、次いで、PVDやCVD等を用いてシード層を形成する。このシード層の形成にあたっては、バリア層への密着性が高いシード層を形成できることから、PVDが好ましく使用され、特に凹部側壁へのシード層の形成が優れている点から、セルフイオナイズド・スパッタリング（Self-ionized Sputtering；SIS）法や、セルフイオナイズド・プラズマ・スパッタリング（Self-ionized Plasma Sputtering；SPS）法等の方法を採用することが好ましい。

このようにして、表面にシード層が形成された基板は、本発明のめっき方法に付される。本発明のめっき方法は、基本的には、相対的に幅の細い凹部の内部に金属（めっき膜）が充填されるようなめっき条件の第一のめっきと、その後相対的に幅の広い凹部の内部に金属（めっき膜）が選択的に充填されるようなめっき条件の第二のめっきにより行われる。第二のめっきを行うめっき条件は、ある

程度の範囲で変更してもかまわない。

第一のめっきは、相対的にボトムアップ性の高いめっき条件により行われ、第二のめっきは、相対的にレベリング性の高いめっき条件で行われる。ここで、「相対的」と記載する理由は、第一のめっきであっても、ある程度のレベリング性が認められ、また、第二のめっきでも、ある程度のボトムアップ性が認められるが、それぞれを対比したときに、第一のめっきの方が第二のめっきに比べてボトムアップ性が高く、第二のめっきの方が第一のめっきに比べてレベリング性が高いからである。

このような、ボトムアップ性の高い第一のめっきと、レベリング性が高い第二のめっきを達成するための方法としては、いくつかの方法があるが、その例を挙げれば次の通りである。

(1) めっき時の陰極電流密度（以下、「電流密度」という）を変えることにより、第一のめっきと第二のめっきのめっき条件を変える方法。

(2) めっき時に用いるめっき液の添加剤を変えることにより、第一のめっきと第二のめっきのめっき条件を変える方法。

(3) めっき時に用いるめっき液組成を変えることにより、第一のめっきと第二のめっきのめっき条件を変える方法。

(4) めっき時の被めっき部とめっき液の相対速度を変えることにより、第一のめっきと第二のめっきのめっき条件を変える方法。

まず、上記(1)の方法は、第一のめっき時における電流密度を、第二のめっき時における電流密度より低くする。この場合、第一のめっき及び第二のめっきに使用するめっき液として、ボトムアップ性の高い添加剤を多めに含むめっき液を用いることが好ましい。また、第二のめっき時の電流密度を低くすることにより、添加剤のボトムアップ性をより効果的に発現させることができる。なお、どの程度電流密度を低くすることによりボトムアップ性が向上するかは、実験等により決められるが、例えば、標準的な硫酸銅めっき液を用いた場合、ボトムアップ性を要求される第一のめっき時の電流密度は、一般的には $0.1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ 程度であり、レベリング性が要求される第二のめっき時における電流密度は、一般的には $2 \sim 7 \text{ A/dm}^2$ 程度である。このように、第二のめっき時の電

流密度を第一のめっき時の電流密度より大きくすることにより、レベリング性を向上させると共に、第二のめっき時でのめっき速度を第一のめっき時でのめっき速度より大きくし、時間を要する幅の広い凹部内部への金属の充填を短時間で行うことが可能となる。

なお、第一のめっきによって相対的に細い凹部内部に金属を充填した後、図2 Aに示すように、短時間逆電界を印加し、細い凹部の表面にオーバープレーティングしためっき膜をエッチングし、オーバープレーティング部の添加剤を除去しても良い。この場合の逆電界時間は、一般的には1～10秒であり、好ましくは1～4秒である。

図2 Aでは、第一のめっきを行う時の電流密度と、第二のめっきを行う時の電流密度を不連続的に変化させている。例えば、図2 Bに示すように、電流密度が滑らかに漸増するように電流密度を変化させて、第一のめっきと第二のめっきを行うようにしても良い。あるいは図2 Cのように、電流密度が直線的に漸増するよう変化させて、第一のめっきと第二のめっきを行うようにしても良い。

また、上記(2)の方法は、第一のめっきを行うめっき液に、相対的にボトムアップ性の高い添加剤を添加したものを使用し、第二のめっきを行うめっき液に、相対的にレベリング性の高い添加剤を添加したものを使用する。例えば、硫酸銅めっき液の場合、一般に、添加剤としてサブレッサー(析出抑制剤; コンフォーマルになる)、アクセラレーター(ボトムアップ性を高める)及びレベラーが使用されるから、第一のめっきを行うめっき液に、アクセラレーターと呼ばれる成分を多めに配合した添加剤を用い、第二のめっきを行うめっき液に、レベラーと呼ばれる成分を多めに配合した添加剤を用いれば良い。

なお、サブレッサーとなる成分、アクセラレーターとなる成分及びレベラーとなる成分は、それぞれ良く知られている。その代表例を挙げれば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、その重合体、酸化エチレン等の高分子界面活性剤等がサブレッサー成分である。4, 4-ジチオビスブタンスルホン酸、3, 3-ジチオビスプロパンスルホン酸等のジチオビス-アルカン-スルホン酸またはその塩などの硫黄系有機化合物等がアクセラレーター成分である。サフラニン、チオフラビン、Dye 300、Cy 5等の有機染料化合物等がレベラー成

分である。また、この方法の実施には、添加剤の異なる二つのめっき液を利用しても良いし、第一のめっきから第二のめっきに移る際に、例えばレベラー成分を追加する方法によっても良い。

また、第一のめっきを行うめっき液に、アクセラレーターと呼ばれる成分を多めに配合しためっき液を用いたか否かは、めっき膜中のイオウの濃度に反映される。例えば、アクセラレーターを多めに配合しためっき液を用いて硫酸銅めっきを行った場合、例えば、 $1\mu\text{m}$ の厚みの銅めっき膜中における $0.5\mu\text{m}$ の点において、イオウ原子が、 $1\times 10^{18}\text{atom}/\text{cm}^3$ 以上となるのが普通である。これに対して、アクセラレーターを多めに配合しないめっき液を用いた場合は、同じ条件の銅めっき膜中における $0.5\mu\text{m}$ のイオウ原子が、 $1\times 10^{18}\text{atom}/\text{cm}^3$ 以上になることはない。

更に、上記(3)の方法は、第一のめっきを行うめっき液として、金属イオン濃度およびアニオン濃度の高いものを用い、第二のめっきを行うめっき液として、金属イオン濃度およびアニオン濃度の低いものを使用する方法である。例えば、硫酸銅めっき液の場合、金属イオンが銅イオンであり、アニオンが硫酸イオンであるが、これら濃度が高いめっき液を用いればボトムアップ性が高くなり、これら濃度が低いめっき液を用いればレベリング性が高くなる。この方法の実施に当たっては、金属イオン濃度およびアニオン濃度の高い第一のめっき液と、金属イオン濃度およびアニオン濃度の低い第二のめっき液を用意し、これらのめっき液を利用すればよい。

最後の(4)の方法は、めっき時の被めっき部とめっき液の相対速度の変化により、ボトムアップ性とレベリング性を調整するものである。このめっき液の相対速度は、例えばスピンめっきの場合、基板の回転速度や、めっき液の噴流速度により定まる。基板の回転速度(基板に対して水平方向の速度)が速いと、ボトムアップ性が向上し、レベリング性は低下する。また、噴流速度(基板に対して垂直方向の速度)が速いと、ボトムアップ性が向上し、レベリング性が低下する。従って、これらの性質を利用することにより、ボトムアップ性とレベリング性を調整することができる。

本発明方法では、上記方法を単独で使用しても良いが、これらを組み合わせて

も良い。これにより、より好適なボトムアップ性やレベリング性を得ることができる。

なお、酸性のめっき液を用いる場合には、基板をめっき液に接触させる際に次のような方法を取ることが望ましい。すなわち、基板表面に形成されたシード層の表面には、空気との接触によって酸化膜が形成されることがあり、この酸化膜は、酸性めっき液と接触すると溶解する場合がある。このような場合、シード層の表面は、酸性めっき液でエッチングされ、薄いシード層は、極端な場合にはなくなってしまう、バリア層が露出することもある。

このため、基板をめっき液に接触させる前に、基板とめっき液に接触したアノードとの間にめっき電圧を印加しておき、基板がめっき液に接触したときからシード層表面の酸化膜の還元またはめっき膜の成膜が開始されるようにすることが好ましい。この方法は、一般にはホットエントリーなどと呼ばれている。

このようなホットエントリーを行う場合、接液時には、最初は基板の一部がめっき液に接触し、次第にめっき液と基板との接触面積が増加して、基板の被めっき面全体がめっき液と接触するようになり、めっき液と基板との接触面積の変化に伴い、系の電気抵抗が大きく変化する。このため、ホットエントリーにおいては、基板とアノードとの間に印加する電圧を所定の値に制御する電圧制御を用いることが多く行われている。ホットエントリーを電流制御で行う場合には、電圧リミッターを利かせて、基板とアノードとの間に設定以上の電圧が印加されないようにしておくことが必要である。

ホットエントリー時の電圧を大きく設定すると、基板の最初にめっき液に接触した部分と、基板の最後にめっき液に接触した部分でめっき膜の膜厚の不均一を生じる。このため、基板がめっき液と完全に接触するまでは、シード層の溶解を防止できる、出来るだけ小さい電圧を用いることが好ましい。

また、ホットエントリー終了後、最初のめっき条件によるめっきを継続して行う場合には、電圧制御から電流制御に切り替えても良いが、そのまま電圧制御としても良い。特にシード層が薄い場合には、初期のシード抵抗の大きい状態から、シード層上への金属めっき膜の堆積によって抵抗が減少した状態へ移行し、シード層の抵抗値に見合った適切な電流を印加することが可能となる。勿論、第一の



めっき及び第二のめっきにおいても、電圧制御を用いることも可能である。第一のめっきと第二のめっきにおいて、電流密度を変化させる場合に、電圧制御においても、それに見合うように電圧を変化させることにより、電流制御と同様に、低電流密度による第一のめっき、高電流密度による第二のめっきを実現できる。

以上説明した本発明の方法は、一般の半導体基板のめっき装置を用いて実施できることは勿論であるが、より好ましい方法としては、図1に示すような含浸めっき装置を用いる含浸めっき方法が挙げられる。

図1は、含浸めっき装置の電極ヘッド及び基板保持部を概略的に示す断面図である。含浸めっき装置は、揺動アーム26、基板保持部36、カソード88及びシール材90を備えている。含浸めっき装置は、ボールベアリング92、内方突出部94a及びめっき液排出口94bを有するハウジング94、スペーサ96、アノード98、中空のめっき液室100及びめっき液供給管102を備えている。含浸めっき装置は、更にめっき液導入口104aを有するめっき液導入管104、めっき液排出管106、フランジ部110aを有する高抵抗構造体110、細管112、めっき電源114、保持部124、上下動モータ132及びボールねじ134を有している。そして、基板Wを着脱自在に保持するようになっている。

含浸めっき装置の電極ヘッドは、揺動アーム26の自由端にボールベアリング92を介して連結したハウジング94と、このハウジング94の下端開口部を塞ぐように配置された高抵抗構造体110とを有している。すなわち、このハウジング94の下部には内方に突出した内方突出部94aが、高抵抗構造体110の上部にはフランジ部110aがそれぞれ設けられ、このフランジ部110aを内方突出部94aに引っ掛け、更にスペーサ96を介装することで、ハウジング94に高抵抗構造体110が保持されている。これによって、ハウジング94の内部に中空のめっき液室100が区画形成されている。

この高抵抗構造体110は、アルミナ、SiC、ムライト、ジルコニア、チタニア、コージライト等の多孔質セラミックスまたはポリプロピレンやポリエチレンの焼結体等の硬質多孔質体、あるいはこれらの複合体、更には織布や不織布で構成される。例えば、アルミナ系セラミックスにあっては、ポア径30～200 $\mu$ m、SiCにあっては、ポア径30 $\mu$ m以下、気孔率20～95%、厚み1～

20 mm、好ましくは5～20 mm、更に好ましくは8～15 mm程度のものが使用される。この例では、例えば気孔率30%、平均ポア径100  $\mu$ mでアルミナ製の多孔質セラミックス板から構成されている。そして、この内部にめっき液を含有させることで、つまり多孔質セラミックス板自体は絶縁体であるが、この内部にめっき液を複雑に入り込ませ、厚さ方向にかなり長い経路を辿らせることで、めっき液の電気伝導率より小さい電気伝導率を有するように構成されている。

このように高抵抗構造体110をめっき液室100内に配置し、この高抵抗構造体110によって大きな抵抗を発生させることで、シード層の抵抗の影響を無視できる程度となし、基板Wの表面の電気抵抗による電流密度の面内差を小さくして、めっき膜の面内均一性を向上させることができる。

前記めっき液室100内には、アノード98が、この上方に配置しためっき液導入管104の下面に取付けられて配置されている。そして、このめっき液導入管104には、めっき液導入口104aが設けられ、このめっき液導入口104aにめっき液供給設備(図示せず)から延びるめっき液供給管102が接続され、更に、ハウジング94の上面に設けられためっき液排出口94bにめっき液室100に連通するめっき液排出管106が接続されている。

めっき液導入管104は、被めっき面に均一にめっき液を供給できるように、マニホールド構造が採用されている。即ち、その長手方向に沿った所定の位置に、この内部に連通する多数の細管112を連結している。そして、アノード98及び高抵抗構造体110のこの細管112に対応する位置には細孔が設けられ、細管112は、これらの細孔内を下方に延びて、高抵抗構造体110の下面ないし該下面付近に達するように構成されている。

これにより、めっき液供給管102からめっき液導入管104に導入されためっき液は、細管112を通過して高抵抗構造体110の下方に達し、この高抵抗構造体110の内部を通過してめっき液室100内を満たしてアノード98をめっき液中に浸漬させ、めっき液排出管106を吸引することで、めっき液排出管106から排出されるようになっている。

上記含浸めっき装置に使用するアノード98は、スライムの生成を抑制するため、含有量が0.03～0.05%のリンを含む銅(含リン銅)で構成されている。

るが、不溶解のものを使用してもよい。

カソード88はめっき電源114の陽極に、アノード98はめっき電源114の陰極にそれぞれ電氣的に接続されるのであるが、このめっき電源114は、流れる電流の向きを任意に変更できるようになっている。

ボールベアリング92は、保持部124を介して揺動アーム26に吊下げ保持されている。また、揺動アーム26は、サーボモータからなる上下動モータ132とボールねじ134を介して上下動するように構成されている。この上下機構は空気圧アクチュエータであってもよい。

そして、電解めっきを行うときには、基板保持部36で保持した基板Wと高抵抗構造体110との隙間が、例えば0.1～3mm程度となるまで電極ヘッドを下降させ、この状態で、めっき液供給管102からめっき液（めっき液）を供給して、高抵抗構造体110にめっき液を含ませながら、基板Wの上面（被めっき面）からめっき液室100の内部をめっき液で満たす。これによって、基板Wの被めっき面にめっきを施せば良い。

以下、実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制約されるものではない。

なお、本実施例においては、基本組成として、硫酸銅を硫酸銅5水和物として150～250g/l、硫酸を20～100g/l、塩素を20～90mg/l含有するめっき液を用いた。そして、添加剤としては、電析反応を抑制する高分子界面活性剤として、分子量20,000のPEG（ポリエチレングリコール）を0.05～20mg/l、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物として、3,3-ジチオビスプロパンスルホン酸ナトリウムを1～20mg/l、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物として、サフラニンを1～20mg/lの範囲で使用した。

#### 実施例1

実施例1では、めっき時の電流密度を変更して、第一のめっきと第二のめっきを行った。

(1) 最初に、予備実験として、硫黄系有機化合物の濃度と有機染料化合物の濃度を振った実験を行い、微細配線パターン用凹部内にめっきによって埋込んだ金

属（めっき膜）中にボイドが発生するかどうか確認した。まためっきを行うことによって形成されるめっき膜のハンパ高さも確認した。実験に用いたパターンウェーハは、熱酸化膜に $\phi 0.16 \mu\text{m}$ 径で深さ $0.8 \mu\text{m}$ のビアパターンと、 $\phi 0.3 \mu\text{m}$ 径で深さ $0.8 \mu\text{m}$ のビアパターンがエッチングされているものを用いた。ウェーハ上には、バリア膜としてTa<sub>2</sub>Nを10～40 nm、シード膜はS<sub>2</sub>I<sub>2</sub>S法により60～150 nmの厚みで設けた。めっき時の電流値は $0.1 \text{ A/dm}^2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の範囲とし、金属内のボイドの有無は、めっき後の断面をSEMで確認した。

表1に実験の結果をまとめた。 $\phi 0.16 \mu\text{m}$ のパターンでは硫黄系有機化合物濃度が高く、有機染料化合物濃度が小さい場合のみ、ビアパターン内の金属はボイドフリーである。また、硫黄系有機化合物濃度 $20 \text{ mg/l}$ 、有機染料化合物 $5 \text{ mg/l}$ のめっき液では、 $0.1 \text{ A/dm}^2 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ の範囲で金属中にボイドが見られず、 $0.1 \text{ A/dm}^2$ 以下の電流値では、金属中にボトムボイドが見られ、 $1.5 \text{ A/dm}^2$ を超える電流値では、金属柱にトップボイドが発生した。 $0.1 \text{ A/dm}^2 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ の電流値では、ボトムアップ性がよく、ピンチオフも抑えられている。これらのことから、ボトムアップ性は、両添加剤濃度比に依存し、適正な電流条件があることを意味する。 $\phi 0.3 \mu\text{m}$ のパターンでは、金属中にボイドは発生していなかった。

【表1】

		硫黄系有機化合物量(mg/l)		
有機染料化合物量(gm)		5	10	20
	5	×/○	○/○	○/○
	10	×/○	×/○	○/○
	20	×/○	×/○	×/○

$\phi 0.16 \mu\text{m} / \phi 0.3 \mu\text{m}$   
○ボイドフリー      ×ボイド発生

(2) 次に、パターンウェーハとして、 $1.0\mu\text{m}$ の膜厚の熱酸化膜に、 $L/S$  (ラインアンドスペース；溝幅／溝間隔)  $= 0.18\mu\text{m}/0.18\mu\text{m}$ 及び $L/S = 0.3\mu\text{m}/0.3\mu\text{m}$ の溝パターンをエッチングし、その上にバリア層及びシード膜を形成したものを用い、めっきにより成膜されためっき膜に生じるハンブの高さを確認した。めっきにおける電流値は $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 、めっき時間は280秒で、ベタ膜相当で $1\mu\text{m}$ 相当の厚さのめっきを行った。表2にその結果をまとめる。表2により、硫黄系有機物濃度が低く、有機染料化合物濃度が高い場合にハンブ高さが小さいことが判った。

【表2】

有機染料化合物量(mg/l)	硫黄系有機化合物量(mg/l)		
	5	10	20
5	30/10	80/30	120/50
10	20/0	60/20	100/40
20	10/0	30/10	70/20

$LS:0.18\mu\text{m}/LS:0.3\mu\text{m}$

【式1】

Humpの高さの割合  $(= b/a \times 100\%)$

a、bは、図4を参照。

(3) 以上の(1)及び(2)の予備試験を元に、実際のパターンウェーハでめっき実験を実施した。実験は、200mmウェーハ用カップ式のめっき装置を用いた。パターンウェーハには、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の幅の微細パターンとそれ以上の幅のパターンが混在している。パターンの深さは、 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ である。パターンウェーハ上には、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>のバリア膜が10～40nm、SIS法のシー

ド膜が60～150 nmの厚みで形成されている。

めっき液として、硫黄系有機化合物濃度が20 mg/lと高く、有機染料化合物濃度が5 mg/lと低い濃度のものを使用した。めっき液の流量は5～25 l/min、めっき温度は20～30℃、ウェーハの回転速度は10～250 rpmである。電流条件は、図2 Aに示すようなめっきの電流レシピにより、第1ステップとして、微細な配線パターンをボイドのないように金属で埋め込む条件で第一のめっきを行い、第2ステップでは、スループットの高い条件、めっき膜の面内均一性の良い条件で、第二のめっきを行った。

具体的には、第一のめっきでは、初期電流値が1.0 A/dm<sup>2</sup>相当で25～50秒間めっきを行い、2.0 A/dm<sup>2</sup>で0.5～5秒間逆電界を印加して表面の添加剤を除去した後、第二のめっきとして、電流値が2～7 A/dm<sup>2</sup>で微細配線以外のパターンにめっきを行い、最終的にめっき膜の膜厚が1 μmになるようめっきを実施した。

図3 A～図3 Dは、第一のめっき後におけるめっき膜の断面を模式的に示す。図3 Aは、電流密度が0.1 A/dm<sup>2</sup>以下の条件で第一のめっきを行って、基板の表面に形成した、例えば2 μm以下の幅の細い凹部2 aの内部に金属（めっき膜）4 aを埋込んだ状態を示している。この場合、幅の細い凹部2 aは、シード層が薄いことから電流が流れにくくなり、めっき膜4 aが析出しづらく、かつ、シード層がエッチングされるため、めっき膜4 aにボトムボイド6あるいはサイドボイドが発生し易くなることが判る。図3 Cは、電流密度が1.5 A/dm<sup>2</sup>以上の条件で第一のめっきを行って、例えば2 μm以下の幅の細い凹部2 aの内部に金属（めっき膜）4 aを埋込んだ状態を示している。この場合、ピンチオフ速度がボトムアップ速度より大きくなり、めっき膜4 aの内部にトップボイド8が発生し易くなることが判る。これに対して、図3 Bは、電流密度が0.1 A/dm<sup>2</sup>～1.5 A/dm<sup>2</sup>の範囲の条件で第一のめっきを行って、例えば2 μm以下の幅の細い凹部2 aの内部に金属（めっき膜）4 aを埋込んだ状態を示している。この場合、めっき膜4 aの内部にボトムボイドやトップボイドが発生しないことが判る。図3 Dは、基板の表面に形成した、例えば2 μm以上の幅の広い凹部2 bの内部に金属（めっき膜）4 aを埋込んだ状態を示している。この場合、

抑制剤の影響を受け、コンフォーマルに近い状態でめっき膜 6 a が形成されることが判る。

また、図 4 A～図 4 C は、第二のめっき後におけるめっき膜の断面を模式的に示す。この図 4 A～図 4 C は、凹部の幅より第二のめっきによって形成されるめっき膜のハンプ高さが変わることを示す。つまり、図 4 A は、基板の表面に形成した、例えば  $2\text{ }\mu\text{m}$  以下の幅の細い凹部 2 a の内部に、第一のめっきで金属（めっき膜） 4 a を埋込んだ後、第二のめっきでめっき膜 4 b を形成した状態を示している。この場合、第二のめっきで形成されるめっき膜 4 b のハンプ（ $=b/a \times 100\%$ ）が高く、それよりやや幅が広い凹部 2 c では、図 4 B に示すように、第二のめっきで形成されるめっき膜 4 b のハンプ高さが小さくなり、更に、幅の広い凹部 2 b では、図 4 C に示すように、第二のめっきで凹状に窪んだめっき膜 4 b が形成されることが判る。

このように、第一のめっきと第二のめっきを、条件の異なる 2 ステップの電流条件で行うことにより、微細パターンの埋込みができ、かつ、スループットが高く、めっき膜厚の面内均一性のよいめっきが可能となった。

## 実施例 2

実施例 2 は、めっき時の添加成分を変更して第一のめっきと第二のめっきを行った。

200 mm ウェーハ用カップ式のめっき装置を用い、めっき液中の硫黄系有機化合物濃度と有機染料化合物濃度が異なる 2 つのセルを用いてめっきを行った。第一のめっきは、硫黄系有機化合物の濃度が  $20\text{ mg/l}$  と高く、有機染料化合物濃度が  $5\text{ mg/l}$  と低いめっき液を使用し、実施例 1 の条件で、電流密度が  $1.0\text{ A/dm}^2$  相当で 25～50 秒のめっきを行い、微細配線パターン内部に金属（めっき膜）を埋込んだ。

第二のめっきは、硫黄系有機化合物の濃度が  $5\text{ mg/l}$  と低く、有機染料化合物濃度が  $10\text{ mg/l}$  と高いめっき液を使用し、電流密度が  $2\sim5\text{ A/dm}^2$  で、微細配線以外のパターン内部に金属（めっき膜）を埋込み、最終的にめっき膜の膜厚が  $1\text{ }\mu\text{m}$  になるようにした。2 ステップの電流条件で第一のめっきと第二のめっきを行うことにより、微細パターンの埋込みができ、添加剤濃度が異なるめ

っき液を使用して第二のめっきを行うことで、平滑性の高いめっき膜が実現できた。

上記した本発明方法によれば、幅の細い凹部および幅の広い凹部について、それぞれの凹部を埋めるのに適しためっき条件でめっきを行うことができる。

従って、ボイドのない、密着性の良い銅等の金属めっき膜を凹部の中に形成することが可能であり、安定した性能の半導体基板を調製することができる。



## 特許請求の範囲

1. 表面に、相対的に幅の細い凹部と幅の広い凹部を有する基板を用意し、  
前記幅の細い凹部の内部に金属が充填されるようなめっき条件で第一のめっき  
を行い、  
次いで、前記幅の広い凹部の内部に金属で充填されるようなめっき条件で第二  
のめっきを行うめっき方法。
2. 前記幅の細い凹部と前記幅の広い凹部の全表面は、シード層により完全に  
被覆されている請求項1記載のめっき方法。
3. 相対的にボトムアップ性の高いめっき条件で前記第一のめっきを行い、相  
対的にレベリング性の高いめっき条件で前記第二のめっきを行う請求項1記載の  
めっき方法。
4. 前記幅の細い凹部の幅は、 $0.2\mu\text{m}$ 未満で、前記幅の広い凹部の幅は、  
 $0.2\mu\text{m}$ 以上である請求項1記載のめっき方法。
5. 基板の表面に、前記幅の細い凹部が複数存在する請求項1記載のめっき方  
法。
6. 基板の表面に、前記幅の広い凹部が複数存在する請求項1記載のめっき方  
法。
7. 前記第一のめっきと前記第二のめっきを、めっき時の電流密度が相違する  
めっき条件でそれぞれ行う請求項1記載のめっき方法。
8. 前記第二のめっきを、前記第一のめっきよりも、電流密度が大きいめっき  
条件で行う請求項7記載のめっき方法。

9. 前記第一のめっきを、めっき時の電流密度が、 $0.1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ のめっき条件で行い、前記第二のめっきを、めっき時の電流密度が、 $2 \sim 7 \text{ A/dm}^2$ のめっき条件で行う請求項8記載のめっき方法。

10. 前記第二のめっきを、前記第一のめっきより電流密度を漸増させて行う請求項9記載のめっき方法。

11. 前記第二のめっきを、前記第一のめっきより、めっき速度が大きくなるめっき条件で行う請求項1記載のめっき方法。

12. 前記第一のめっきを、アクセラレーター成分の割合が多い硫酸銅めっき液を用いて行う請求項11記載のめっき方法。

13. 前記アクセラレーター成分が硫黄系有機化合物である請求項12記載の半導体基板のめっき方法。

14. 前記第一のめっきを行った後、短時間逆電界を印加し、その後前記第二のめっきを行うことを請求項1記載のめっき方法。

15. 前記第一のめっきと前記第二のめっきを、異なる添加剤を添加しためっき液を使用して行う請求項1記載の半導体基板のめっき方法。

16. 第一のめっきに使用するめっき液に添加する添加剤が相対的にボトムアップ性の高いものであり、第二のめっきに使用するめっき液に添加する添加剤が相対的にレベリング性の高いものである請求項15記載のめっき方法。

17. 前記第一のめっき及び前記第二のめっきを行うめっき液は、共に硫酸銅めっき液であり、前記第二のめっきを行うめっき液は、前記第一のめっきを行う

めっき液に比べ、アクセラレーター成分が少なく、レベラー成分が多い請求項1  
5記載のめっき方法。

18. 前記第一のめっき及び前記第二のめっきを、組成の異なるめっき液を使用  
して行う請求項1記載のめっき方法。

19. 前記第一のめっき及び前記第二のめっきを行うめっき液は、共に硫酸銅  
めっき液であり、前記第二のめっきを行うめっき液は、前記第一のめっきを行う  
めっき液に比べ、銅濃度及び硫酸濃度が低いものである請求項18記載の半導体  
基板のめっき方法。

20. 前記第一のめっきと前記第二のめっきを、めっき時のめっき液の相対速  
度が異なるめっき条件でそれぞれ行う請求項1記載の半導体基板のめっき方法。

21. 前記第一のめっきに使用するめっき液に添加する添加剤が相対的にボト  
ムアップ性の高いものであり、前記第二のめっきに使用するめっき液に添加する  
添加剤が相対的にレベリング性の高いものであり、且つ、前記第二のめっきにお  
ける電流密度が前記第一のめっきにおける電流密度より大きい請求項1記載のめ  
っき方法。

22. 前記第一のめっき及び前記第二のめっきに使用するめっき液は、共に硫  
酸銅めっき液であり、前記第二のめっきに使用するめっき液は、前記第一のめっ  
きに使用するめっき液に比べ、銅濃度及び硫酸濃度が低いものであり、且つ、前  
記第二のめっきにおける電流密度が前記第一のめっきにおける電流密度より大き  
いことを特徴とする請求項1記載のめっき方法。

23. 前記第一のめっきを行う前に、基板がめっき液と接触する前から該基板  
と該めっき液に接触したアノードとの間に電圧を印加し、電圧を印加した状態を  
維持して前記基板と前記めっき液とを接触させる請求項1記載のめっき方法。

24. 前記基板と前記めっき液とを接触させる間、電圧を所定の値に制御する電圧制御により前記基板と前記アノードとの間に電圧を印加し、前記基板と前記アノードとの間に流す電流を所定の値に制御する電流制御で前記第一のめっきを行う請求項23記載のめっき方法。

24. 前記基板と前記めっき液とを接触させる間、電圧を所定の値に制御する電圧制御により前記基板と前記アノードとの間に電圧を印加し、前記基板と前記アノードとの間に印加する電圧を所定の値に制御する電圧制御で前記第一のめっきを行う請求項23記載のめっき方法。

26. 前記第一のめっきと前記第二のめっきを、含浸めっき法により行う請求項1記載のめっき方法。

### 開示の要約

本発明のめっき方法は、相対的に幅の細い凹部と幅の広い凹部が混在している基板であっても、幅が広くアスペクト比が小さい凹部はもとより、幅が小さくアスペクト比が大きい幅の細い凹部にも、内部にボイドを発生させることなく、シード層への密着性を高めた銅等の金属めっき膜を高いスループットで形成できるようにする。めっき方法は、表面に、相対的に幅の細い凹部と幅の広い凹部を有する基板を用意し、前記幅の細い凹部の内部に金属が充填されるようなめっき条件で第一のめっきを行い、次いで、前記幅の広い凹部の内部に金属で充填されるようなめっき条件で第二のめっきを行う。